

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

[12] 发明专利申请公开说明书

H01L 21/312
H01L 21/302 H01L 21/027
G03F 7/00

[21] 申请号 98105924.4

[43]公开日 1998 年 11 月 25 日

[11] 公开号 CN 1199922A

[22]申请日 98.3.30

[30]优先权

[32]97.3.31 [33]JP[31]80940/97

[71]申请人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 石桥健夫 丰岛利之 片山圭一
南出安由美

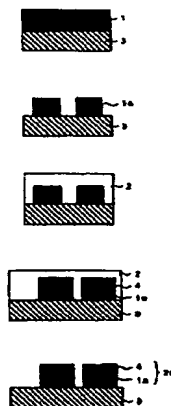
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 王永刚

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 17 页

[54]发明名称 微细图形形成材料以及半导体装置的制作方法

[57]摘要

在用曝光形成抗蚀剂图形时, 存在由波长引起的微细化方面的界限, 故需要超越其界限。为此, 把含有通过曝光产生酸的材料的抗蚀剂图形上表面用含有通过酸的存在而交联的抗蚀剂覆盖。通过加热或曝光使得在抗蚀剂图形中产生酸, 作为抗蚀剂图形的被覆层形成生成在表面的交联层, 使得抗蚀剂图形变粗。因此, 能够缩小抗蚀剂的通孔直径, 缩小分离宽度。



权 利 要 求 书

1. 一种微细图形形成材料, 其特征在于:

以一种水溶性树脂或 2 种以上上述水溶性树脂的混合物或 2 种以上上述水溶性树脂形成的共聚物作为主要成分, 通过酸的存在产生交联反应而形成。

2. 如权利要求 1 记述的微细图形形成材料, 其特征在于:

作为上述水溶性树脂, 包括含有聚乙烯亚胺, 聚环氧乙烷, 苯乙烯-无水马来酸共聚物、聚乙烯胺、噁唑啉基的水溶性树脂、水溶性蜜胺树脂、水溶性尿素树脂、醇酸树脂、磺胺树脂中的 1 种, 或者它们 2 种以上的混合物, 或者主要成分为它们的盐。

3. 一种微细图形形成材料, 其特征在于:

以一种或者两种以上的水溶性交联剂的混合物为主要成分, 通过酸的存在产生交联反应而形成。

4. 如权利要求 3 记述的微细图形形成材料, 其特征在于:

作为上述水溶性交联剂, 以蜜胺, 包括烷氧基亚甲基蜜胺的蜜胺衍生物, 尿素衍生物, 苯胍胺, 甘脲中的一种或者它们中的两种以上的混合物为主要成分。

5. 如权利要求 4 记述的微细图形形成材料, 其特征在于:

作为上述尿素衍生物, 以尿素, 烷氧基亚甲基尿素, N-烷氧基亚甲基尿素, 乙撑脲, 乙撑脲羧酸中的一种或者它们的两种以上的混合物为主要成分。

6. 一种微细图形形成材料, 其特征在于:

作为主要成分, 包括一种或多种水溶性树脂和一种或多种水溶性交联剂的混合物, 在酸存在的情况下发生交联反应而形成。

7. 一种半导体装置的制造方法, 其特征在于: 包括

用第 1 抗蚀剂在半导体衬底上形成第 1 抗蚀剂图形, 在该第 1 抗蚀剂图形上用酸性气体实施表面处理、或进行加热处理, 曝光以及曝光和加热处理的工序;

在上述第 1 抗蚀剂图形上通过酸的存在形成产生交联反应的第 2 抗蚀剂的工序;

通过供给来自上述第 1 抗蚀剂图形的酸在上述第 2 抗蚀剂中的连接到上述第 1 抗蚀剂图形的部分上形成交联膜的处理工序;

剥离上述第 2 抗蚀剂的非交联部分形成第 2 抗蚀剂图形的工序;以该第 2 抗蚀剂为掩模刻蚀上述半导体衬底的工序。

8. 如权利要求 7 记述的半导体装置制造方法, 其特征在于:

作为上述第 1 抗蚀剂, 使用以酚醛树脂和萘醌叠氮基系列感光剂的混合物为主要成分的抗蚀剂。

9. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

上述第 1 抗蚀剂, 使用具有产生酸的机制的化学放大型抗蚀剂。

10. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

作为上述第 2 抗蚀剂, 使用上述权利要求 1 至权利要求 6 中的任一项记述的微细图形形成材料。

1 1. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

作为上述第 2 抗蚀剂, 使用上述权利要求 6 中记述的微细图形形成材料, 通过调整上述水溶性树脂和上述水溶性交联剂的混合量, 控制和上述第 1 抗蚀剂的反应量。

1 2. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

通过调整作为上述第 2 抗蚀剂的成分的上述聚乙烯缩醛的缩醛化度, 控制和上述第 1 抗蚀剂的反应量。

1 3. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

作为上述第 2 抗蚀剂的溶剂, 使用水或者水溶性的混合溶剂。

1 4. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

通过把上述第 1 抗蚀剂图形和在上述第 1 抗蚀剂图形上形成的上述第 2 抗蚀剂图形进行加热处理, 使得接近上述第 1 抗蚀剂图形的表面形成上述交联膜。

1 5. 如权利要求 7 记述的半导体装置的制造方法, 其特征在于:

用电子束照射上述第 1 抗蚀剂图形的预定区域以外的区域, 在该被电子束照射了的第 1 抗蚀剂图形上形成上述第 2 抗蚀剂, 使得在上述第 1 抗

蚀剂图形的上述预定区域内形成上述交联膜。

16. 一种半导体装置，其特征在于：

是使用上述权利要求7记述的半导体装置的制造方法制造的。

说明书

微细图形形成材料以及半导体装置的制造方法

本发明涉及在半导体工艺中形成抗蚀剂图形时缩小图形的分离尺寸或者通孔开口尺寸的微细分离抗蚀剂图形用的材料，使用了该材料的微细分离图形的形成方法，使用了该微细分离抗蚀剂图形的半导体装置的制造方法以及用该制造方法制造的半导体装置。

伴随着半导体器件的高集成度化，在制造工艺中所要求的布线以及分离宽度正在被极其微细化。一般微细图形的形成通过使用光刻技术形成抗蚀剂图形，然后，以形成了的抗蚀剂图形作为掩模，刻蚀下面的各种薄膜的方法进行。

因此，在微细图形的形成中，光刻技术非常重要。光刻技术由抗蚀剂涂敷，掩模对准，曝光，显影等构成，由于曝光波长对于微细化的制约，在微细化方面将产生限制。

还有，在以往的光刻技术中，难于控制抗蚀剂的耐刻蚀性，通过耐刻蚀性的控制，不可能控制表面形状，使得刻蚀后的图形侧壁表面粗糙化。

如以上说明的那样，在以往的由曝光进行的光刻技术中，形成超过其波长界限的微细抗蚀剂图形是非常困难的。

本发明提供在分离图形，通孔图形的微细化方面，实现能够形成超越波长界限的图形的微细分离抗蚀剂图形形成的不溶解衬底抗蚀剂的水溶性材料，同时还提供使用了该材料的微细分离抗蚀剂图形形成技术，另外，还提供在以往的光刻技术中难于控制的把刻蚀后的图形侧壁表面形状粗糙化的方法。

进而，还提供使用了其微细分离抗蚀剂图形形成技术的半导体装置的制造方法，还提供使用该制造方法制造了的半导体装置。

本发明的微细图形形成材料，其特征在于以一种水溶性树脂、或 2 种以上上述水溶性树脂的混合物，或 2 种以上上述水溶性树脂形成的共聚物作为主要成分，通过酸的存在产生交联反应。

本发明的微细图形形成材料，其特征在于作为上述水溶性树脂，包括

含有聚乙烯亚胺、聚环氧乙烷、苯乙烯-无水马来酸共聚物、聚乙烯胺、噁唑啉基的水溶性树脂、水溶性蜜胺树脂、水溶性尿素树脂、醇酸树脂、磺胺(sulfone amide)树脂中的1种,或者它们2种以上的混合物,或者主要成分为它们的盐。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于以一种或者两种以上的水溶性交联剂的混合物为主要成分,通过酸的存在产生交联反应。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为上述水溶性交联剂,以蜜胺,包括烷氧基亚甲基蜜胺的蜜胺衍生物,尿素衍生物,苯胍胺,甘脲中的一种或者它们中的两种以上的混合物为主要成分。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为上述尿素衍生物,以尿素,烷氧基亚甲基尿素, N-烷氧基亚甲基尿素,乙撑脲,乙撑脲羧酸中的一种或者它们的两种以上的混合物为主要成分。

另外,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为主要成分,包括一种或多种水溶性树脂和一种或多种水溶性交联剂的混合物,在酸存在的情况下发生交联反应。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为上述水溶性树脂使用聚乙烯缩醛,聚乙烯醇,或聚乙烯缩醛和聚乙烯醇的混合物的某一种,作为上述水溶性交联剂,使用蜜胺衍生物,尿素衍生物,或者蜜胺衍生物和尿素衍生物的混合物的某一种。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为添加剂含有可塑剂。

还有,本发明的微细图形形成材料,其特征在于作为添加剂含有表面活性剂。

其次,本发明半导体装置的制造方法,其特征在于包括用第1抗蚀剂在半导体衬底上形成第1抗蚀剂图形,在该第1抗蚀剂图形上用酸性气体实施表面处理使之产生酸,或进行热处理,曝光或曝光与加热处理的工序;在上述第1抗蚀剂图形上形成通过酸的存在而产生交联反应的第2抗蚀剂的工序;通过供给来自上述第1抗蚀剂图形的酸在上述第2抗蚀剂的连接到上述第1抗蚀剂图形的部分上形成交联膜的处理工序;剥离上述第2抗蚀剂的非交联部分形成第2抗蚀剂图形的工序;以该第2抗蚀剂为掩模刻

蚀上述半导体衬底的工序。

还有，本发明的半导体装置制造方法，其特征在于作为上述第1抗蚀剂，使用以酚醛树脂和萘醌叠氮基系列感光剂的混合物为主要成分的抗蚀剂。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于作为上述第1抗蚀剂，使用具有产生酸的机制的化学放大型抗蚀剂。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于作为上述第2抗蚀剂，使用上述的微细图形形成材料。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于作为上述第2抗蚀剂，使用上述微细图形形成材料，通过调整上述水溶性树脂和上述水溶性交联剂的混合量，控制和上述第1抗蚀剂的反应量。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于通过调整作为上述第2抗蚀剂的成分的上述聚乙烯缩醛的缩醛化度，控制和上述第1抗蚀剂的反应量。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于作为上述第2抗蚀剂的溶剂，使用水或者水溶性的混合溶剂。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于通过把上述第1抗蚀剂图形和在上述第1抗蚀剂图形上形成的上述第2抗蚀剂图形进行加热处理，使得接近上述第1抗蚀剂图形的表面形成上述交联膜。

还有，本发明的半导体装置的制造方法，其特征在于用电子束照射上述第1抗蚀剂图形的预定区域以外的区域，在该被电子束照射了的第1抗蚀剂图形上形成上述第2抗蚀剂，使得在上述第1抗蚀剂图形的上述预定区域内形成上述交联膜。

还有，本发明的半导体装置，其特征在于使用各个半导体装置的制造方法制造。

图1是说明本发明的实施形态1中的抗蚀剂图形形成方法的掩模图形图。

图2是用于说明本发明实施形态1中的抗蚀剂图形形成方法的工序流程图。

图3是用于说明本发明实施形态1中的抗蚀剂图形形成方法的工序流

程图。

图 4 示出本发明实施形态 1 中的抗蚀剂图形形成方法中所使用的水溶性树脂组成物的侧面。

图 5 示出本发明实施形态 1 中的抗蚀剂图形形成方法中所使用的水溶性交联剂的侧面。

图 6 是用于说明本发明实施形态 1 中的抗蚀剂图形形成方法的工序流程图。

图 7 是用于说明本发明实施形态 1 中的抗蚀剂图形形成方法的工序流程图。

图 8 是用于说明本发明实施形态 2 中的抗蚀剂图形形成方法的工序流程图。

图 9 是用于说明本发明实施形态 3 中的抗蚀剂图形形成方法的工序流程图。

图 1 0 是本发明实施例 1、2 以及 3 中的第 1 抗蚀剂图形。

图 1 1 是本发明实施例 4 中的第 1 抗蚀剂图形。

图 1 2 是本发明实施例 5 中的第 1 抗蚀剂图形。

图 1 3 是本发明实施例 1 4 中的第 2 抗蚀剂图形。

图 1 4 示出本发明实施例 1 4 中的水溶性树脂的混合比和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 1 5 示出本发明实施例 1 5 中的有无曝光和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 1 6 示出本发明实施例 1 6 中的第 2 抗蚀剂图形。

图 1 7 示出本发明实施例 1 6 中的混合烘烤温度和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 1 8 示出本发明实施例 1 7 中的水溶性材料的混合比和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 1 9 示出本发明实施例 1 8 中的水溶性材料的种类和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 2 0 示出本发明实施例 1 9 中的水溶性材料的数量以及混合烘烤温度和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 2 1 示出本发明实施例 2 0 中的水溶性材料的种类和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 2 2 示出本发明实施例 2 1 中的有无电子束照射和交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。

图 2 3 示出本发明实施例 2 2 中的第 2 抗蚀剂图形。

图 2 4 示出本发明实施例 2 2 中的衬底氧化膜的刻蚀后的图形形状。

实施形态 1

图 1 示出本发明中作为对象的、被微细分离了的用于形成抗蚀剂图形的掩模图形的例子，图 1 (a) 示出微细通孔的掩模图形 1 0 0，图 1 (b) 示出微细间隔的掩模图形 2 0 0，图 1 (c) 示出孤立的剩余的图形 3 0 0。图 2 ~ 图 7 是用于说明本发明实施例 1 中微细分离抗蚀剂图形形成方法的流程图。

首先，参照图 1 及图 2，说明本实施形态的微细分离的抗蚀剂图形形成方法以及使用了该方法的半导体装置的制造方法。

首先，如图 2 (a) 所示，在半导体衬底（半导体晶片）3 上，涂敷具有通过适当的加热处理在内部产生酸的机构的第 1 抗蚀剂 1（例如，厚度 0. 7 ~ 1. 0 μm 左右）。

该第 1 抗蚀剂 1 通过旋涂涂敷在半导体衬底 3 上，接着，实施预烘焙（在 7 0 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行一分钟左右的热处理），使第 1 抗蚀剂 1 中的溶剂蒸发。

接着，为了形成第 1 抗蚀剂图形，使用 g 线、i 线、或者远紫外光、Kr F 准分子激光束、Ar F 准分子激光束、EB（电子束）、X—射线等对应于适用的第 1 抗蚀剂 1 的感光波长的电源，使用包含图 1 所示图形的掩模进行投影曝光。

这里使用的第 1 抗蚀剂 1 的材料只要是应用了通过适当的加热处理，在抗蚀剂内部产生酸性成分的机制的抗蚀剂即可，另外，也可以使用正片型、负片型抗蚀剂的任一种。

例如，作为第 1 抗蚀剂，可以举出由酚醛树脂、苯醌叠氮基系列等感光剂的混合物构成的正片型抗蚀剂等。

作为第 1 抗蚀剂，也能够使用应用了产生酸的机制的化学放大型抗蚀

剂, 另外, 只要是利用了通过加热产生酸的反应系列的抗蚀剂材料, 则即使是其它的材料也可以使用。

在进行了第1抗蚀剂1的曝光以后, 根据需要, 进行PEB (曝光后烘焙) (例如, PEB的温度: $50^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$), 使得抗蚀剂1的分辨率上升。

其次, 使用TMAH (四甲基氢氧化铵) 等的约0.05 ~ 3.0 wt % 的碱水溶液进行显影。图2 (b) 示出这样形成的第1抗蚀剂图形1a。

在进行了显影处理以后, 根据需要, 有时还进行后显色烘焙 (例如, 烘焙温度 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$, 时间为60秒)。由于该热处理对于以后的混合反应有影响, 所以希望调和在所用的第1抗蚀剂或者第2抗蚀剂材料后设定适宜的温度。

以上, 如果除去使用产生酸的第1抗蚀剂1的这一点的话, 则作为工艺, 和一般的抗蚀剂工艺中的抗蚀剂图形的形成相同。

其次, 如图2 (c) 所示, 在半导体衬底1上, 涂敷以由于酸的存在进行交联的交联性材料为主要成分, 溶解于不溶解图1的抗蚀剂1的溶剂中的第2抗蚀剂2。

第2抗蚀剂2的涂敷方法只要能够在第1抗蚀剂图形1a上均匀地涂敷即可, 并不特别地限定, 也可以使用由雾化器进行的涂敷、旋转涂敷、或者通过浸渍在第2抗蚀剂溶液中 (浸渍涂层) 进行的涂敷。

其次, 第2抗蚀剂2涂敷以后, 根据需要, 将其进行预烘焙 (例如 85°C , 60秒), 形成第2抗蚀剂层。

其次, 如图2 (d) 所示, 把在半导体衬底1上形成的第1抗蚀剂图形1a和在其上面形成的第2抗蚀剂2进行加热处理 (混合烘焙, 以下根据需要简记为MB。加热温度例如是 $85^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$), 促使来自第1抗蚀剂图形1a的酸扩散, 供给到第2抗蚀剂2中, 在第2抗蚀剂2和第1抗蚀剂图形1a的表面发生交联反应。这时的混合烘焙/温度时间, 例如是 $85^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C} / 60 \sim 120 \text{ sec}$, 可以根据所使用的抗蚀剂材料的种类, 所需要的反应层的厚度设定最佳条件。

通过该混合烘焙, 产生了交联反应的交联层4形成在第2抗蚀剂2

中,使得覆盖第1抗蚀剂图形1a。

接着,如图2(e)所示,使用水或者TMAH等的碱水溶液的显影液,显影剥离没有交联的第2抗蚀剂,形成第2抗蚀剂图形2a。通过以上的处理,可以得到缩小了通孔图形的通孔内径,以及布线图形的分离宽度,或者扩大了孤立残留的图形的面积的抗蚀剂图形。

以上,在参照图2说明了的微细抗蚀剂图形的形成方法中,说明了在第1抗蚀剂图形1a上形成了第2抗蚀剂层2以后,通过适当的加热处理使得在第1抗蚀剂图形1a中产生酸,并向第2抗蚀剂2扩散的方法。

下面,说明代替该加热处理或者在加热处理之前进行通过曝光产生酸的方法。

图3是用于说明这种情况下的微细分离抗蚀剂图形的形成方法的工序流程图。首先,图3(a)~(c)的工序由于和图2(a)~(c)相同,因此省略说明。

另外,在这种情况下,作为第1抗蚀剂1,也可以使用应用了通过曝光产生酸的机制的化学放大型抗蚀剂。在化学放大型抗蚀剂中,产生由光或电子束、X线等引起的酸性触媒的生成反应,利用根据生成的酸性触媒引起的放大反应。

其次,在形成了图3(c)所示第2抗蚀剂层2以后,如图3(d)所示,再次把半导体衬底1在Hg灯的g线或i线下进行全面曝光,使得在第1抗蚀剂图形1a中产生酸,由此,如图3(e)所示,在接近第1抗蚀剂图形1a的第2抗蚀剂2的表面附近形成交联层4。用于这时的曝光的光源根据第1抗蚀剂1的感光波长,可以使用Hg灯、KrF准分子激光束、ArF准分子激光束等,只要是能够通过曝光产生酸即可,并没有特别的限定,可以用适合于使用的第1抗蚀剂1的感光波长的光源、曝光量进行曝光。

这样,在图3的例中,在第2抗蚀剂2的涂敷后进行曝光,使得在第1抗蚀剂图形1a中产生酸,由于在把第1抗蚀剂图形1a覆盖在第2抗蚀剂2的状态下进行曝光,所以通过调整曝光量,能够在很广的范围内准确地控制第1抗蚀剂图形1a中所产生的酸的量,因此能够高精度地控制反应层4的膜厚。

其次，根据需要，把半导体衬底1进行热处理（例如60～130℃，混合烘焙）。由此，使得来自第1抗蚀剂图形1a的酸进行扩散，供给到第2抗蚀剂2中，在第2抗蚀剂2和第1抗蚀剂图形1a的表面，促进交联反应。这时的混合烘焙温度/时间是60～130℃/60～120sec，可以根据所使用的抗蚀剂材料的种类、所需要的反应层的厚度，设定最佳条件。

通过该混合烘焙，产生了交联反应的交联层4形成在第2抗蚀剂2中，使得覆盖住第1抗蚀剂图形1a。

其次，图3（f）的工艺，和图2（e）相同。通过以上的处理，能够得到缩小了通孔内径以及布线图形的分离宽度，或者扩大了孤立残留的图形面积的抗蚀剂图形。

另外，如参照图3所说明的方法的例子那样，通过曝光使第1抗蚀剂图形1a中产生酸成分的工序特别适用于第1抗蚀剂1和第2抗蚀剂2两者的反应性都比较低的情况，根据需要交联层的厚度比较厚的情况或者均匀地进行交联反应的情况。

这里，说明在第2抗蚀剂2中所使用的材料。

作为第2抗蚀剂，能够单独使用交联性的水溶性树脂，或者它们的2种以上的混合物。另外，也可以单独使用水溶性交联剂或者它们的2种以上的混合物。进而，还能够使用这些水溶性树脂和水溶性交联剂的混合物。

作为第2抗蚀剂使用混合物的情况下，它们的材料组成只要是根据所使用的第1抗蚀剂材料或者设定的反应条件设定最佳组成即可，并没有特别的限定。

还有，作为第2抗蚀剂，可以使用由2种以上的水溶性树脂构成的共聚物。

作为在第2抗蚀剂中所使用的水溶性树脂组合物的具体例子，可以有效地使用图4所示的聚丙烯酸、聚乙烯缩醛，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇，聚乙烯亚胺，聚环氧乙烷，苯乙烯-马来酸共聚物，聚乙烯胺树脂，聚烯丙胺，含噁唑啉基的水溶性树脂，水溶性蜜胺树脂，水溶性尿素树脂，醇酸树脂，磺胺树脂等，另外，也可以是在酸性成分存在下产生交联反应的组成物或者在不产生交联反应的情况下，和水溶性交联剂的混合物，并没

有特别的限定。另外，对这些材料无论单独使用或者混合地使用都是有效的。

这些水溶性树脂，也可以作为一种或者两种以上的混合物使用，能够根据和衬底的第1抗蚀剂1的反应量、反应条件等，适宜地进行调整。

另外，这些水溶性树脂，目的是提高对于水的溶解性，也可以作为氢氯化物等的盐进行使用。

其次，作为能够在第2抗蚀剂中使用的水溶性交联剂，具体的讲，能够使用图5所示那样的尿素，烷氧基亚甲基尿素，N-烷氧基亚甲基尿素，乙撑脲，乙撑脲羧酸等尿素系列交联剂，蜜胺，烷氧基亚甲基蜜胺等蜜胺系列交联剂，苯胍胺，甘脲等氨基系列交联剂等，但是，对氨基系列交联剂不特别限定，对根据酸产生交联的水溶性交联剂也不特别限定。

进而，作为在第2抗蚀剂中使用的具体的水溶性抗蚀剂材料，在上述那样的单个水溶性树脂或者它们的混合物中相互混合使用上述那样的单个水溶性交联剂或者它们的混合物是有效的。

例如，具体地讲，作为第2抗蚀剂，可以举出作为水溶性树脂组成物使用聚乙烯缩醛树脂，作为水溶性交联剂使用乙撑脲等情况。这种情况下，由于水溶性高，混合溶液的保存稳定性出色。

另外，适用于第2抗蚀剂的材料，只要是水溶性的或者是在不溶解第1抗蚀剂图形的水溶性溶剂中可溶的，而且在酸成分的存在下产生交联反应的材料即可，没有特别的限定。

还有，虽然如前面说明过的那样不进行对于第1抗蚀剂图形1a的再曝光引起酸的产生，仅进行加热处理就能够实现交联反应，但是在这种情况下，作为第2抗蚀剂，希望选择反应性高的适当的材料，进行适当的加热处理（例如85℃～150℃）。

在这种情况下，例如，具体的讲，作为第2抗蚀剂材料，使用聚乙烯缩醛树脂和乙撑脲的混合物，聚乙烯醇和乙撑脲的混合物，或者以适当的比例把它们进行混合的水溶性材料组合物都是有效的。

其次，在本发明中，控制第1抗蚀剂1和第2抗蚀剂2的交联反应，控制在第1抗蚀剂图形1a上形成的交联层4的厚度非常重要。交联反应的控制最好根据所适用的第1抗蚀剂1和第2抗蚀剂2的反应性、第1抗

蚀剂图形 1 a 的形状、所需要的交联反应层 4 的厚度进行优化。

控制第 1 抗蚀剂和第 2 抗蚀剂的交联反应，有调整工艺条件形成的方法和调整第 2 抗蚀剂材料的组成的方法。

作为交联反应工艺的控制方法，（1）调整对于第 1 抗蚀剂图形 1 a 的曝光量的方法；（2）调整 MB（混合烘烤）温度、处理时间等方法是有有效的。特别地，通过调整加热交联时间（MB 时间），能够控制交联层的厚度，可以说是反应控制特性非常高的方法。

另外，从在第 2 抗蚀剂中使用的材料组成的方面，（3）把适当的两种以上的水溶性树脂进行混合，调整其混合比，由此控制和第 1 抗蚀剂的反应量；（4）在水溶性树脂中混合适当的水溶性交联剂，通过调整其混合比控制和第 1 抗蚀剂的反应量等方法是有有效的。

然而，这些交联反应的控制并不是一维地决定的，还需要考察（1）第 2 抗蚀剂材料和适用的第 1 抗蚀剂材料的反应性，（2）第 1 抗蚀剂图形的形状、膜厚，（3）所需要的交联层的膜厚，（4）能够使用的曝光条件，或者 MB 条件，（5）涂敷条件等各种各样的条件进行决定。

特别地，第 1 抗蚀剂和第 2 抗蚀剂的反应性根据第 1 抗蚀剂材料的组成而受到影响这一点已经明确，因此，实际中适用本发明的情况下，希望考虑上述的要素，把第 2 抗蚀剂材料组成物进行优化。

从而，第 2 抗蚀剂中所使用的水溶性材料的种类和其组成比并不特别地进行限定，根据所使用材料的种类、热处理条件等优化使用。还有，作为添加剂也可以在第 2 抗蚀剂材料中添加乙二醇、丙三醇、三甘醇等可塑剂。

还有，关于第 2 抗蚀剂材料，其目的在于提高成膜性，作为添加剂也可以添加表面活性剂，例如，3 M 社制的 Florade，三洋化成社制的 Nonipole 等水溶性的表面活性剂。

其次，说明在第 2 抗蚀剂中使用的溶剂。

第 2 抗蚀剂中使用的溶剂，要求不溶解第 1 抗蚀剂的图形，并能够充分溶解水溶性材料，而只要是满足这样条件的溶剂即可，并没有特别的限定。

例如，作为第 2 抗蚀剂的溶剂，可以单独使用水（纯水），或者水和 IPA 等的醇系列溶剂，或者 N-甲基吡咯烷酮等水溶性有机溶剂，或者它

们的混合溶液。

作为混合在水中的溶剂，如果是水溶性的，则不进行特别的限定，举例来讲，能够使用乙醇，甲醇，异丙醇等的醇类， γ -丁内酯，丙酮等，只要符合第2抗蚀剂中所用材料的溶解性，并且在不溶解第1抗蚀剂图形的范围内可以进行混合。

在以上的例中说明了在半导体衬底1的整个面上形成微细抗蚀剂图形的方法，下面说明仅在半导体衬底1的所希望的区域内选择性地形成微细抗蚀剂图形的方法。

图6是这种情况下的制造方法的工艺流程图。

首先，图6(a)~(c)的工艺和图3(a)~(c)相同。

如图6(c)所示，在形成了第2抗蚀剂层2以后，接着，如图6(d)所示，用遮光板5把半导体衬底3的一部分进行遮光，对于被选择了的区域，再次用Hg灯的g线或者i线进行曝光，使得在第1抗蚀剂图形1a中产生酸。由此，如图6(e)所示，在被曝光了的部分，接近第1抗蚀剂图形1a的第2抗蚀剂2的表面附近形成交联层4。

随后的图6(f)工艺与图3(f)所示工艺相同，因而省略其说明。

图7是示出用于仅在半导体衬底1的所希望区域中选择性地形成微细抗蚀剂图形的其它的形成方法的工艺流程图。

首先，图7(a)~(c)的工艺和图2(a)~(c)相同。

如图7(c)所示，在形成了第2抗蚀剂层2以后，接着，如图7(d)所示，用电子束遮光板6把半导体衬底3的被选择的区域遮蔽，对于其它的区域照射电子束。

接着，在图7(e)的工艺中，如果进行加热处理，则在照射了电子束的区域不形成交联层，仅在遮蔽了电子束照射的预定区域内形成交联层。

由于其后的图7(f)的工艺和图2(f)的工艺相同，所以省略说明。

这样，能够像图7(f)所示那样，在半导体衬底3的被选择了的区域中在第1抗蚀剂图形1a上形成交联层4，在其它区域中在第1抗蚀剂图形上不形成交联层。

由此，在同一个半导体衬底上，能够形成不同尺寸的微细图形或者微

细间隔。

以上，详细地说明了在半导体衬底3上形成微细分离抗蚀剂图形的形成方法，然而本发明的微细分离抗蚀剂图形并不限定在半导体衬底3上，根据半导体装置的制造工艺，有时也在硅氧化膜等的绝缘层上形成，或者在多晶硅膜等的导电层上形成。

这样，本发明的微细分离抗蚀剂图形的形成并不限制在衬底膜上，只要是在能够形成抗蚀剂图形的基体材料上，则在任何一种情况下，都能够适用，形成在根据需要的基体材料上。把这些总括起来，称为半导体基体材料。

另外，本发明中，把如上述那样形成的微细分离抗蚀剂图形作为掩模，刻蚀衬底的半导体基板或者各种薄膜等的半导体基体材料，在半导体基体材料上形成微细间隔或者微细通孔等，制造半导体装置。

另外，通过适宜地设定第2抗蚀剂的材料以及材料组成或者MB温度，把在第1抗蚀剂上形成交联层而获得的微细分离抗蚀剂图形作为掩模，刻蚀半导体基体材料，具有把刻蚀后的基体材料图形侧壁表面粗糙化的效果。

实施形态2

图8是用于说明本发明实施形态2微细分离抗蚀剂图形形成方法的工艺流程图。参照图1以及图8，说明本实施形态2的微细分离抗蚀剂图形的形成方法以及使用了该方法的半导体装置的制造方法。

首先如图8(a)所示，在半导体衬底3上涂敷在其内部含有若干酸性物质的第1抗蚀剂11。第1抗蚀剂11在实施了预烘焙(70~100℃，1分钟的热处理)以后，使用Hg灯的g线或者i线，用含有图1那样的图形的掩模进行投影曝光(图8中省略)。图8(b)示出这样形成的第1抗蚀剂图形11a。

作为在这里使用的第1抗蚀剂11的材料，有效地使用在实施形态1中说明过的材料。其详细的说明为避免重复而省略。另外，作为使第1抗蚀剂11中含有的酸，具体地讲，最好是羧酸系列的低分子酸等。

然后，根据需要，在以PEB(10~130℃)进行热处理，使抗蚀剂的分辨率提高后，使用TMAH(四甲基氢氧化铵)的约2.0%稀

释水溶液进行显影。

然后，根据需要有时也进行后显色烘焙。由于该热处理对后面的混合反应产生影响，因此需要设定在适当的温度上。以上，除去使用含有酸的抗蚀剂 1 1 这一点以外，作为工艺，和以往的抗蚀剂工艺中的抗蚀剂图形的形成相同。

其次，在图 8 (b) 的图形形成后，如图 8 (c) 所示，在半导体衬底 3 上，涂敷以由于酸的存在而进行交联的交联性材料为主要成分，溶解于不溶解第 1 抗蚀剂 1 1 的溶剂中的第 2 抗蚀剂 1 2。

这里使用的第 2 抗蚀剂 1 2 的材料及其溶剂能够适用与实施形态 1 中叙述的相同的材料及溶剂，而且很有效。其详细的说明为避免重复而省略。

其次，在第 2 抗蚀剂 1 2 涂敷后，根据需要把其进行预烘焙。由于该热处理对后面的混合反应产生影响，因此希望设定在适当的温度上。

其次，如图 8 (d) 所示，把半导体衬底 3 进行热处理 (6 0 ~ 1 3 0 ℃)，通过从包含在第 1 抗蚀剂图形 1 1 a 中的若干酸性物供给酸，在第 2 抗蚀剂 1 2 中的和第 1 抗蚀剂图形 1 1 a 的表面附近引起交联反应。由此，产生了交联反应的交联层 1 4 在第 2 抗蚀剂 1 2 中形成，使得覆盖第 1 抗蚀剂图形 1 1 a。

接着，如图 8 (e) 所示，使用水或者 T M A H 等显影液显影剥离第 2 抗蚀剂 1 2 的没有交联的部分。通过以上的处理，能得到缩小通孔图形的通孔内径及布线图形的分离宽度的抗蚀剂图形，或者扩大了孤立残留图形的面积的抗蚀剂图形。

如以上那样，本实施形态 2 中的第 1 抗蚀剂 1 1 不必通过曝光产生酸，而进行调整使抗蚀剂膜 1 1 自身中含有酸，通过热处理使得其酸扩散进行交联。在第 1 抗蚀剂 1 1 中所含有的酸，最好是羧酸系列的低分子酸等，然而只要是能够混合到抗蚀剂溶液中的即可，并没有特别的限定。

另外，在各种半导体基体材料上形成该微细分离抗蚀剂图形，并以此作为掩模，在半导体基体材料上形成微细分离空间或者微细通孔等，这一点和前面叙述的实施形态 1 相同。

实施形态 3

图 9 是用于说明本发明实施形态 3 的微细分离抗蚀剂图形形成方法的

工艺流程图。参照图 1 以及图 9 说明本实施形态 3 的微细分离抗蚀剂图形的形成方法以及使用了该方法的半导体装置的制造方法。

首先，如图 9 (a) 所示，在半导体衬底 3 上涂敷第 1 抗蚀剂 2 1。

在第 1 抗蚀剂 2 1 上实施了预烘焙 (70 - 100℃, 1 分钟的热处理) 以后，根据第 1 抗蚀剂 2 1 的感光波长，使用例如 Hg 灯的 g 线或者 i 线，用含有图 1 这样的图形的掩模进行投影曝光 (图 9 中省略，未图示)。

作为这里使用的第 1 抗蚀剂 2 1 的材料，有效地使用实施形态 1 中说明过的材料。其详细的说明为避免重复而省略。

其次，根据需要，在以 PEB (10 - 130℃) 进行了处理使抗蚀剂的分辨率提高以后，使用 TMAH (四甲基氢氧化铵) 约 2.0% 稀释水溶液进行显影。图 9 (b) 示出这样形成的第 1 抗蚀剂图形 2 1 a。

然后，根据需要在有时也进行后显色烘焙。由于该热处理对于后面的混合反应产生影响，因此需要设定在适当的温度上。以上，作为工艺，和以往的抗蚀剂工艺所进行的抗蚀剂图形的形成相同。

在形成了图 9 (b) 的图形后，接着，如图 9 (c) 所示，用酸性气体把半导体衬底 3 进行表面处理。这种情况下的酸性气体无论是有机酸或者无机酸都可以。具体的讲，例如可以举出低浓度的醋酸这样的适宜的例子。

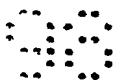
在该工艺中，酸深入到第 1 抗蚀剂图形 2 1 a 的表面附近，形成含有酸的薄层。然后，如图 9 (d) 所示，根据需要，使用纯水进行冲洗。

然后，如图 9 (e) 所示，在第 1 抗蚀剂图形 2 1 上涂敷以由于酸的存在进行交联的交联性材料为主要成分的，溶解于不溶解第 1 抗蚀剂 2 1 的溶剂中第 2 抗蚀剂。

这里使用的第 2 抗蚀剂 2 2 的材料以及其溶剂有效地使用实施形态 1 中所说明的材料和溶剂。为避免重复，省略其详细的说明。

接着，把第 2 抗蚀剂 2 2 进行预烘焙。由于该热处理对于后面的混合反应产生影响，因此要设定在适当的温度上。

接着如图 9 (f) 所示，把半导体衬底 3 进行热处理 (60 - 130℃)，进行交联烘焙，用从第 1 抗蚀剂图形 2 1 a 供给的酸使第 2 抗蚀剂 2 2 中和第 1 抗蚀剂图形 2 1 a 的界面附近产生交联反应。由此，



在第2抗蚀剂22中形成引起了交联反应的交联层4，使得覆盖第1抗蚀剂图形21a。

接着，如图9(g)所示，使用水或者TMAH等显影液显影剥离第2抗蚀剂22中没有交联的部分。通过以上的处理，能够得到缩小了通孔图形的通孔内径以及布线图形的分离宽度的抗蚀剂图形。

如以上那样，如果根据本实施形态3，在不需要根据曝光处理使第1抗蚀剂中产生酸的工艺，在第1抗蚀剂图形21a上成膜第2抗蚀剂22之前，预先实施酸性气体进行的表面处理，通过后续的工艺中的热处理使得酸扩散进行交联。

另外，在各种半导体衬底上形成这样形成的微细分离抗蚀剂图形，以此作为掩模，在半导体衬底3上形成微细分离空间或者微细通孔等，制造半导体装置，这一点和前面叙述过的实施形态1以及实施形态2相同。

实施例

其次，说明与上述各实施形态1~3相关的实施例。由于一个实施例有时关系到一个以上的实施形态，所以汇总起来进行说明。

首先，说明关于第1抗蚀剂材料的实施例1~5。

实施例1

作为第1抗蚀剂，由酚醛树脂和萘醌叠氮基系列构成，使用作为溶剂应用了乳酸乙酯和丙二醇一乙基乙酸酯的i线抗蚀剂，形成抗蚀剂图形。

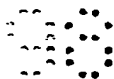
首先，在Si晶片上滴下并旋转涂敷上述抗蚀剂后，以85℃/70秒进行烘培，使抗蚀剂中的溶剂蒸发，形成约1.0μm膜厚的第1抗蚀剂。

其次，作为曝光装置，使用i线缩小投影曝光装置，作为曝光掩模使用图1所示那样的掩模，把第1抗蚀剂进行曝光。其次，以120℃/70秒进行PEB处理，接着，使用碱性显影液（东京应化工业社制，NMD3）进行显影，得到具有图10(a)~10(c)所示那样的分离尺寸的抗蚀剂图形。

实施例2

作为第1抗蚀剂，由酚醛树脂和萘醌叠氮基系列组成，使用作为溶剂使用了2-庚酮的i线抗蚀剂，形成抗蚀剂图形。

首先，在Si晶片上滴下并旋转涂敷上述抗蚀剂成膜为膜厚约0.8



μm 。其次，以 $85^\circ\text{C} / 70$ 秒进行预烘焙，使得抗蚀剂中的溶剂干燥。接着，使用 i 线缩小投影曝光装置，使用图 1 所示那样的掩模进行了曝光。

其次，以 $120^\circ\text{C} / 70$ 秒进行 PEB 处理，接着，使用碱性显影液（东京应化社制，NMD 3）进行显影，得到具有图 10 (a) ~ 10 (c) 所示那样的分离尺寸的抗蚀剂图形。

实施例 3

作为第 1 抗蚀剂，由酚醛树脂和萘醌叠氨基系列构成，使用作为溶剂应用了乳酸乙酯和乙酸丁酯的混合溶剂的 i 线抗蚀剂，形成抗蚀剂图形。

首先，在 Si 晶片上滴下并旋转涂敷上述抗蚀剂成膜为膜厚约 $1.0 \mu\text{m}$ 。其次，以 $100^\circ\text{C} / 90$ 秒进行预烘焙，使抗蚀剂中的溶剂干燥。

接着，使用 Nikon 社制的步进式光刻机，使用图 1 所示那样的掩模，进行了曝光。

其次，以 $110^\circ\text{C} / 60$ 秒进行 PEB 处理，接着，使用碱性显影液（东京应化社制，NMD 3）进行显影，得到图 10 (a) ~ 10 (c) 所示那样的抗蚀剂图形。

实施例 4

作为第 1 抗蚀剂，使用东京应化社制的化学放大型准分子抗蚀剂，形成抗蚀剂图形。

首先，在 Si 晶片上滴下并旋转涂敷上述抗蚀剂成膜为膜厚 $0.8 \mu\text{m}$ 。其次，以 $90^\circ\text{C} / 90$ 秒进行预烘焙，使抗蚀剂中的溶剂干燥。接着，使用 KrF 准分子缩小投影曝光装置，使用图 1 所示那样的掩模，进行了曝光。其次，以 $100^\circ\text{C} / 90$ 秒进行 PEB 处理，接着，使用碱性显影液（东京应化社制，NMD-W）进行显影，得到图 11 (a) ~ 11 (c) 所示那样的抗蚀剂图形。

实施例 5

作为第 1 抗蚀剂，使用由 t-Boc 化聚羧苯乙烯和酸产生剂构成的菱电化成社制的化学放大型抗蚀剂 (MELKER, J. Vac. Sci. Technol., B 11 (6) 2773, 1993)，形成了抗蚀剂图形。

首先，在 Si 晶片上滴下并旋转涂敷上述抗蚀剂，成膜为膜厚 0.5



2 μm 。其次，以 120 $^{\circ}\text{C}$ / 180 秒进行烘培，使抗蚀剂中的溶剂干燥。接着，在该抗蚀剂上作为防带电膜，在同样地旋转涂敷昭和电工社制 Espacer—ESP—100 后，以 80 $^{\circ}\text{C}$ / 120 秒进行烘培。

其次，使用 EB 描图装置，以 17.4 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ 进行了描图。其次，在以 80 $^{\circ}\text{C}$ / 120 秒进行了 PEB 以后，使用纯水剥离防带电膜，接着，使用 TMAH 碱性显影液（东京应化社制，NMD—W），进行抗蚀剂图形的显影。

其结果，得到图 12 (a) ~ 12 (c) 所示那样的约 0.2 μm 的 EB 抗蚀剂图形。其次，说明关于第 2 抗蚀剂材料的实施例 6 ~ 13。

实施例 6

作为第 2 抗蚀剂材料，使用 1 L 量瓶，在分别为 100 g 的积水化学社制的聚乙烯缩醛树脂爱斯雷克（エスレツケ）KW3 以及 KW1 的 20 wt % 水溶液中加入 400 g 纯水，在室温下搅拌混合 6 小时，分别得到聚乙烯缩醛树脂 KW3，KW1 的 5 wt % 水溶液。

实施例 7

作为第 2 抗蚀剂材料，代替实施 6 中的聚乙烯缩醛树脂，使用聚乙烯醇树脂、含噁唑啉的水溶性树脂（日本触媒社制，Epocross WS500）、聚乙烯马来酐共聚体（ARCO chemical 社制，SMA1000，1440H），和实施例 6 一样，分别得到 5 wt % 水溶液。

实施例 8

作为第 2 抗蚀剂材料，使用 1 L 量瓶，在室温下把 100 g 甲氧基羟甲基蜜胺（三井 Cynamide 社制，Cymel 370），780 g 纯水和 40 g IPA 搅拌混合 6 小时，得到了约 10 wt % 的羟甲基蜜胺水溶液。

实施例 9

作为第 2 抗蚀剂材料，使用 1 L 量瓶，在 100 g（N—甲氧基甲基）甲氧基乙烯尿素，100 g（N—甲氧基甲基）羟乙烯尿素，100 g 甲氧基甲基尿素中分别加入 860 g 纯水，40 g IPA，在室温下搅拌混合 6 小时，分别得到约 10 wt % 的聚乙烯尿素水溶液。

实施例 10

作为第 2 抗蚀剂材料，分别把 160 g 在实施例 6 中得到聚乙烯缩醛

的KW3水溶液, 20 g在实施例8中得到甲氧基羟甲基蜜胺水溶液, 20 g纯水搅拌混合6小时, 得到水溶性树脂和水溶性交联剂的混合溶液。

实施例11

作为第2抗蚀剂材料, 分别把160 g在实施例6中得到聚乙烯缩醛的KW3水溶液, 20 g在实施例9中得到的(N-甲氧基甲基)甲氧基乙烯尿素水溶液, 20g (N-甲氧基甲基)羟乙烯尿素, 20 g (N-甲氧基甲基)甲氧基甲基尿素中加入20 g纯水, 在室温下搅拌混合6小时, 得到水溶性树脂和水溶性交联剂的混合溶液。

实施例12

作为第2抗蚀剂材料, 分别把160 g在实施例6中得到聚乙烯缩醛的KW3水溶液, 10 g、20 g、30 g在实施例9中得到的甲氧基乙烯尿素水溶液和20 g纯水在室温下混合6小时。

其结果, 得到作为对于树脂的水溶性交联剂的尿素的浓度分别为约1 wt %, 20 wt %, 27 wt %的3种第2抗蚀剂水溶液。

实施例13

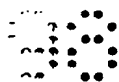
作为第2抗蚀剂材料, 把0 g, 35.3 g, 72.2 g在实施例7中得到的水溶性树脂溶液中的聚乙烯醇树脂的5 wt %水溶液混合到100 g在实施例6中得到的5 wt %的聚乙烯缩醛树脂水溶液中, 在室温下, 搅拌混合6小时, 得到3种不同混合比的聚乙烯缩醛树脂和聚乙烯醇树脂的混合溶液。

其次, 说明微细抗蚀剂图形形成的实施例14~22。

实施例14

在形成了在实施例3中得到的第1抗蚀剂图形的Si晶片上, 滴下并旋转涂敷在实施例12中得到的第2抗蚀剂材料以后, 以85℃/70秒进行预烘焙, 形成第2抗蚀剂膜。

其次, 以120℃/90秒进行混合烘焙(MB), 使得进行交联反应。其次, 使用纯水进行显影, 显影剥离非交联层, 接着以90℃/90秒进行后烘焙, 由此在第1抗蚀剂图形上形成第2抗蚀剂交联层, 如图13所示那样形成了第2抗蚀剂图形。图13中, 以第2抗蚀剂图形的通孔直径为测量长度点, 改变水溶性树脂的混合比, 测定交联层形成后的抗蚀



剂图形尺寸。其结果示于图 1 4 的表中。

这种情况下，已知通过改变聚乙烯缩醛树脂和聚乙烯醇树脂的混合量，能够控制形成在第 1 抗蚀剂上的交联层的厚度。

实施例 1 5

在形成了在实施例 2 中得到第 1 抗蚀剂图形的 Si 晶片上，作为第 2 抗蚀剂材料滴下并旋转涂敷在实施例 6 中得到的 KW 1 的树脂水溶液，以 $85^{\circ}\text{C} / 70$ 秒进行预烘焙，形成第 2 抗蚀剂膜。

其次，使用 i 线曝光装置，在晶片上进行全面曝光。进而，以 $150^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行混合烘焙 (MB)，使得进行交联反应。其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着，以 $110^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行后烘焙，由此和图 1 3 所示相同，在作为第 1 抗蚀剂图形的通孔图形上形成第 2 抗蚀剂交联层。以图 1 3 所示的第 2 抗蚀剂图形的通孔直径作为测量长度点，对于进行了全面曝光和没有进行全面曝光的情况测定交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图 1 5 的表中。

由此，形成交联层之前的第 1 个 $0.4\ \mu\text{m}$ 抗蚀剂通孔图形尺寸在进行了全面曝光的情况下大约为 $0.14\ \mu\text{m}$ ，在没有进行全面曝光的情况下缩小大约 $0.11\ \mu\text{m}$ 。

这种情况下，通过在 MB 烘焙以前进行全面曝光，和不进行曝光的情况相比较，进一步进行交联反应，在第 1 抗蚀剂表面上较厚地形成交联层。

实施例 1 6

在形成了在实施例 2 中得到的第 1 抗蚀剂图形的 Si 晶片上，作为第 2 抗蚀剂使用在实施例 1 1 中得到聚乙烯缩醛树脂和乙撑脲的混合溶液。

滴下并旋转涂敷了第 2 抗蚀剂材料后，以 $85^{\circ}\text{C} / 70$ 秒进行预烘焙，形成第 2 抗蚀剂膜。

接着，在 $105^{\circ}\text{C} / 90$ 秒、 $115^{\circ}\text{C} / 90$ 秒、 $125^{\circ}\text{C} / 90$ 秒 3 种条件下进行混合烘焙 (MB)，进行交联反应。其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以 $90^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行后烘焙，由此如图 1 6 (a) ~ 1 6 (c) 所示那样在第 1 抗蚀剂图形上形成了第 2 抗蚀剂交联层。以图 1 6 (a) ~ 1 6 (c) 所示的第 2 抗蚀剂图形的通孔直径、布线图形以及孤立残留图形中的间隔作为测量点，改变混合烘焙 (MB) 的温度，测定交联层形成后的抗蚀剂图

形尺寸。其结果示于图 1 7 的表中。

其结果，在实施例 2 中形成的 $0.4 \mu\text{m}$ 尺寸的通孔图形的内径以及布线图形和孤立残留图形中的间隔的尺寸在交联层形成后的抗蚀剂图形中，像图 1 7 所示那样被缩小，其缩小的量随着 MB 温度的升高而增大。

由此可知，通过控制 MB 的温度，能够高精度地控制交联反应。

实施例 1 7

在形成了在实施例 3 中得到的第 1 抗蚀剂图形的 Si 晶片上，作为第 2 抗蚀剂使用在实施例 6 中得到的聚乙烯缩醛水溶液，在实施例 12 中得到聚乙烯缩醛树脂和乙撑脲混合水溶液以及聚乙烯醇树脂和乙撑脲混合水溶液中乙撑脲的浓度不同的混合溶液。

滴下并旋转涂敷第 2 抗蚀剂材料，以 $85^\circ\text{C} / 70$ 秒进行预烘培，形成第 2 抗蚀剂膜。

其次，以 $65^\circ\text{C} / 70$ 秒 + $100^\circ\text{C} / 90$ 秒进行混合烘培 (MB)，进行交联反应。其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以 $90^\circ\text{C} / 90$ 秒进行后烘培，由此和图 1 3 所示相同，在第 1 抗蚀剂图形上形成了第 2 抗蚀剂交联层。把图 1 3 所示的第 2 抗蚀剂图形的通孔直径作为测量长度点，改变水溶性交联剂的混合量，测定交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图 1 8 的表中。

其结果，在实施例 3 中形成的约 $0.4 \mu\text{m}$ 尺寸的通孔图形的内径像图 1 8 所示那样被缩小，水溶性交联剂的混合量越增加其缩小量就越大。

由此可知，通过调整水溶性材料的混合比，能够高精度地控制交联反应。

还有，即使交联剂量相同，通过改变水溶性树脂的种类，也能够控制其缩小量。

实施例 1 8

在形成了在实施例 3 中得到第 1 抗蚀剂图形的 Si 晶片上，作为第 2 抗蚀剂使用在实施例 6 中得到的聚乙烯缩醛水溶液，在实施例 1 1 中得到的聚乙烯缩醛树脂水溶液和作为水溶性交联剂的 N—甲氧基甲基—甲氧基乙撑脲混合水溶液，(N—甲氧基甲基)羟乙脲，N—甲氧基甲基尿素的混合溶液。

滴下并旋转涂敷了第2抗蚀剂材料后，以85℃/70秒进行预烘焙，形成第2抗蚀剂膜。

其次，以65℃/70秒+100℃/90秒进行混合烘焙(MB)，进行交联反应。其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以90℃/90秒进行后烘焙，由此和图13所示相同，在第1抗蚀剂图形上形成了第2抗蚀剂交联层。把图13所示的第2抗蚀剂图形的通孔直径作为测量长度点，改变水溶性交联剂，测定交联层形成后抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图19的表中。

其结果，在实施例3中形成了的约0.4 μm尺寸的通孔图形的内径像图19所示那样被缩小，确认了其缩小量随水溶性交联剂不同的差别。

由此可知，根据混合的水溶性材料种类的不同，能够控制交联反应。

实施例19

在形成了在实施例4中得到的第1抗蚀剂图形的Si晶片上作为第2抗蚀剂使用在实施例6中得到的聚乙烯缩醛水溶液，在实施例11中得到的聚乙烯缩醛树脂水溶液和作为水溶性交联剂的甲氧基乙撑脲混合水溶液。

在滴下并旋转涂敷了第2抗蚀剂材料以后，以85℃/70秒进行预烘焙，形成第2抗蚀剂膜。

其次，在预定的温度下进行90秒的混合烘焙(MB)，进行交联反应。其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以90℃/90秒进行后烘焙，由此和图13所示相同，在第1抗蚀剂图形上形成了第2抗蚀剂交联层。把图13所示的第2抗蚀剂图形的通孔直径作为测量长度点，改变水溶性交联剂的量和反应温度，测定交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图20的表中。

其结果，在实施例4中形成的约0.3 μm的抗蚀剂图形尺寸像图20所示那样被缩小，确认了水溶性交联剂量随反应温度的差别。由此可知，在使用了根据光照射产生酸的化学放大型抗蚀剂的情况下，也能够控制依据交联反应的抗蚀剂图形尺寸。

实施例20

在形成了实施例5中得到的第1抗蚀剂图形的Si晶片上，作为第2

抗蚀剂，使用在实施例 6 中得到的聚乙烯缩醛水溶液，在实施例 11 中得到的聚乙烯缩醛树脂水溶液和作为水溶性交联剂的甲氧基乙撑脲混合水溶液。

滴下并旋转涂敷第 2 抗蚀剂材料后，以 $85^{\circ}\text{C} / 70$ 秒进行预烘焙，形成第 2 抗蚀剂膜。其次，以 150 、 $115^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行混合烘焙 (MB)，进行交联反应。

其次，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以 $90^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行后烘焙，由此如图 13 所示，在第 1 抗蚀剂图形上形成了第 2 抗蚀剂交联层。把图 13 所示的第 2 抗蚀剂图形的通孔直径作为测长点，改变水溶性交联剂的量和反应温度，测定交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图 21 的表中。

其结果，在实施例 5 中形成的约 $0.2\ \mu\text{m}$ 尺寸的抗蚀剂图形的尺寸像图 21 所示那样被缩小，确立了根据水溶性材料的不同和 MB 温度的不同其缩小量的差别。

由此可知，即使在使用了由 t-Boc 化聚羧乙烯和酸发生剂构成的化学放大型 EB 抗蚀剂的情况下，也能够控制依据交联反应的抗蚀剂图形的尺寸。

实施例 21

在实施例 2 中得到的第 1 抗蚀剂图形上，选择性地照射电子束。电子束照射量为 $50\ \mu\text{C} / \text{cm}^2$ 。

其次，作为第 2 抗蚀剂，使用在实施例 11 中得到的聚乙烯缩醛树脂水溶液和作为水溶性交联剂的甲氧基乙撑脲混合水溶液，在照射了电子束的第 1 抗蚀剂图形上进行涂敷。涂敷通过滴下并旋转涂敷第 2 抗蚀剂材料进行，接着，以 $85^{\circ}\text{C} / 70$ 秒进行预烘焙，形成了第 2 抗蚀剂膜。进而，以 $120^{\circ}\text{C} / 90$ 秒进行混合烘烤 (MB)，进行交联反应。

最后，使用纯水进行显影，显影剥离非交联层，接着以 $110^{\circ}\text{C} / 70$ 秒进行后烘焙，由此和图 13 所示相同，在第 1 抗蚀剂图形上选择性地形成了第 2 抗蚀剂交联膜。把图 13 所示的第 2 抗蚀剂图形的通孔直径作为测量长度点，对于照射了电子束的部分和未照射的部分测定交联层形成后的抗蚀剂图形尺寸。其结果示于图 22 的表中。

其结果，在实施例2中形成的约 $0.4\mu\text{m}$ 的抗蚀剂图形在没有照射电子束的部分像图22所示那样被缩小，在被选择性地照射了电子束照射的部分不产生交联反应，没有发现通孔尺寸的缩小。

由此可知，在抗蚀剂图形形成后，通过选择性地照射电子束，在照射了的部分的图形，由于不发生反应，能够进行被选择的图形尺寸的控制。

实施例22

在形成了氧化膜的Si晶片上形成在实施例2中得到的第1抗蚀剂图形，形成图23所示那样的第1抗蚀剂图形。

其次，在滴下并旋转涂敷了在实施例12中得到的第2抗蚀剂材料，以 $85^{\circ}\text{C}/70$ 秒进行预烘焙后，以 $105^{\circ}\text{C}/90$ 秒进行混合烘烤，使用纯水显影剥离非交联层，接着以 $90^{\circ}\text{C}/90$ 秒进行主烘焙，由此在第1抗蚀剂图形上形成了第2抗蚀剂交联层。

进而，使用刻蚀装置刻蚀衬底氧化膜，观察刻蚀后的图形形状。

另外，作为比较例，对于形成了没有实施本发明处理的图23所示的第1抗蚀剂图形的晶片也同样地进行刻蚀。

其结果，和没有使用本发明的情况下的图24(a)比较，在使用了本发明的情况下，如图24(b)，(c)所示那样可以得到在分离宽度被缩小了的同时还把侧壁粗糙化了的氧化膜图形。

另外可知，通过交联剂的混合量能够控制粗糙化的程度。

如以上详细地说明的那样，如果依据本发明，在抗蚀剂的分离图形、通孔图形的微细化方面，能够得到可以超过波长界限形成图形的微细分离抗蚀剂图形形成用材料，以及使用了该材料的微细图形形成方法。

由此，能够比以往缩小通孔系统的抗蚀剂图形的通孔直径，还能够比以往缩小间隔系统的抗蚀剂图形的分离宽度。

还有，能够以这样形成的微细分离抗蚀剂图形作为掩模，在半导体基体材料上形成被微细分离了的间隔或者通孔。

还有，依据这样的制造方法，能够得到具有被微细分离了的间隔或者通孔的半导体装置。

图 1 (a)

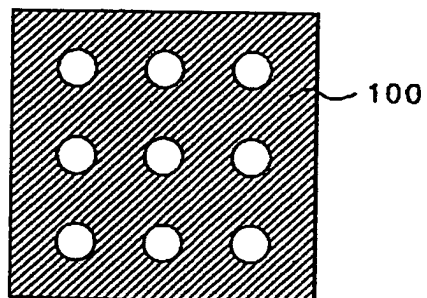


图 1 (b)

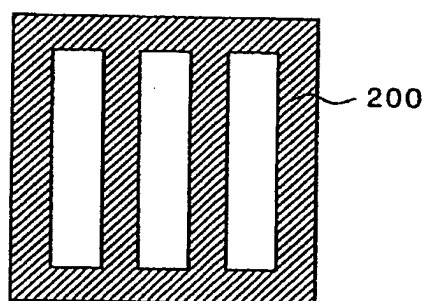


图 1 (c)

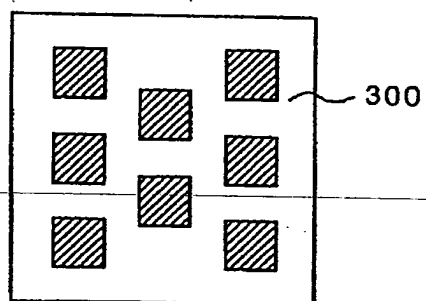


图 2 (a)

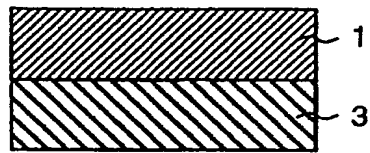


图 2 (b)

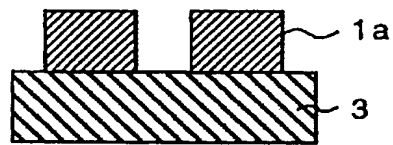


图 2 (c)

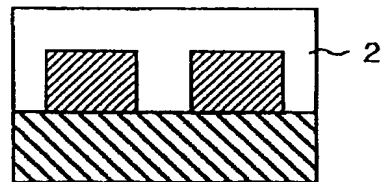


图 2 (d)

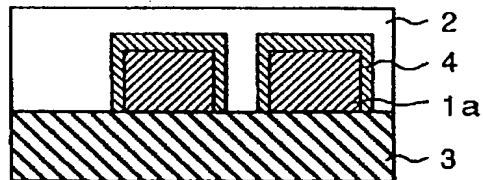


图 2 (e)

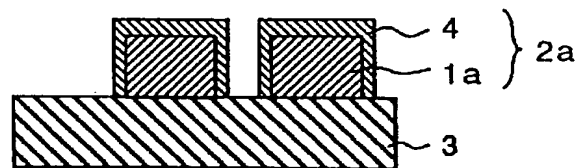


图 3 (a)

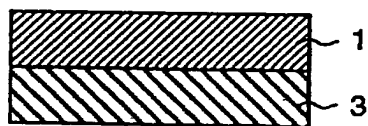


图 3 (b)

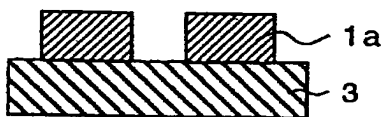


图 3 (c)

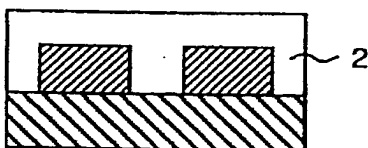


图 3 (d)

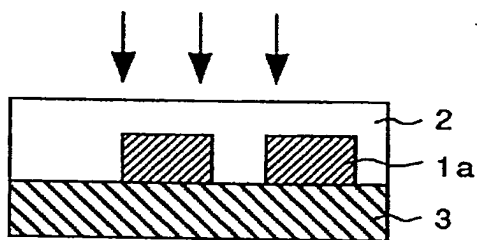


图 3 (e)

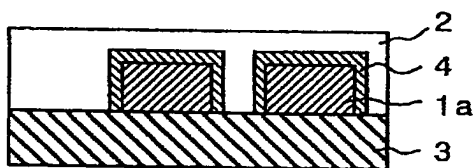


图 3 (f)

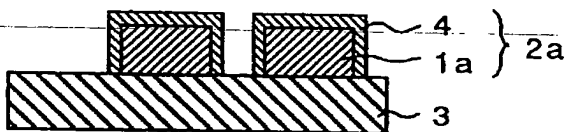
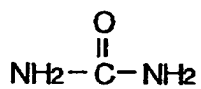
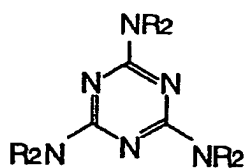


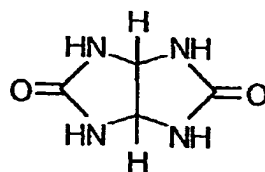
图 5



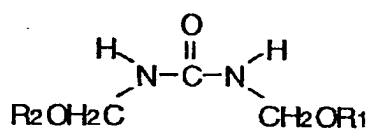
尿素



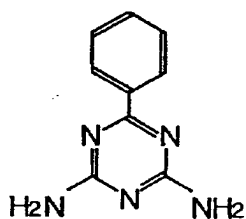
蜜胺



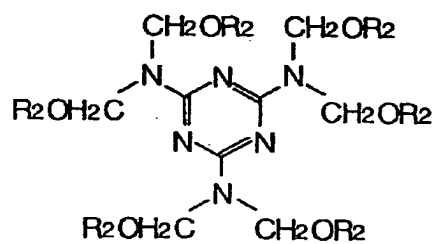
甘脲



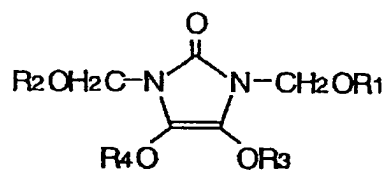
烷氧基亚甲基尿素



苯脲胺

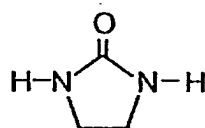


烷氧基甲基蜜胺

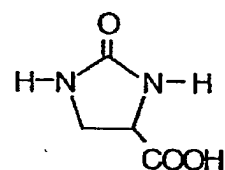


$\text{R}_3=\text{H}, \text{OCH}_3$

N-烷氧基亚甲基尿素



乙烯尿素



乙烯尿素羧酸

图 6 (a)

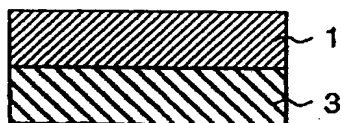


图 6 (b)



图 6 (c)

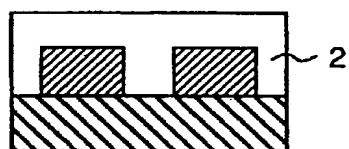


图 6 (d)

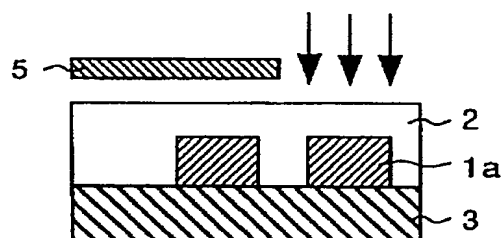


图 6 (e)

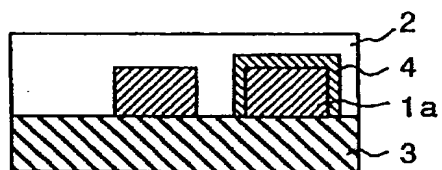


图 6 (f)

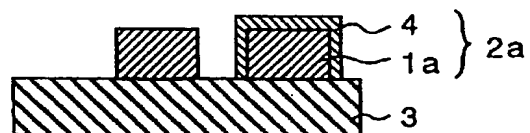


图 7 (a)

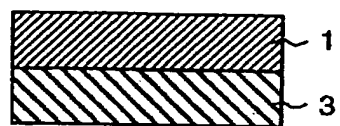


图 7 (b)

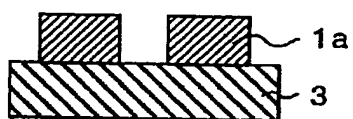


图 7 (c)

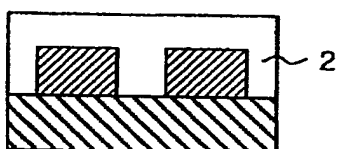


图 7 (d)

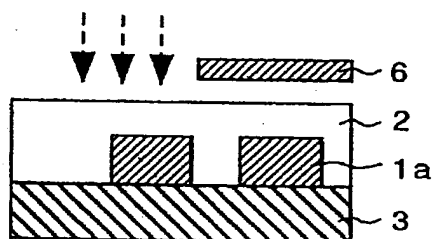


图 7 (e)

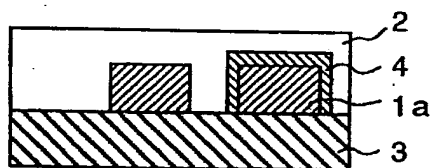


图 7 (f)

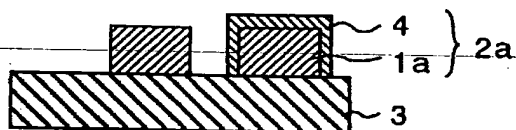


图 8 (a)

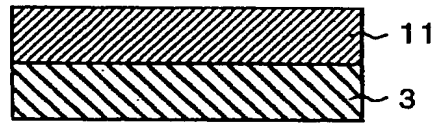


图 8 (b)

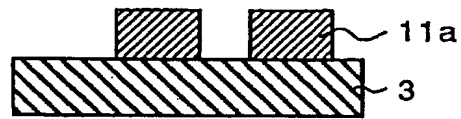


图 8 (c)

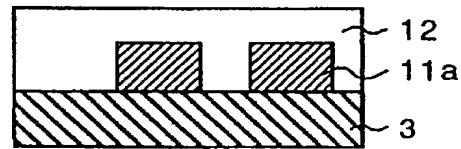


图 8 (d)

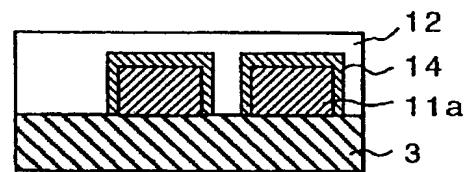


图 8 (e)

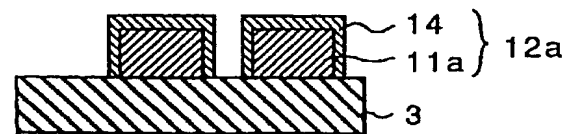


图 9 (a)

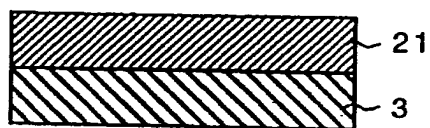


图 9 (b)

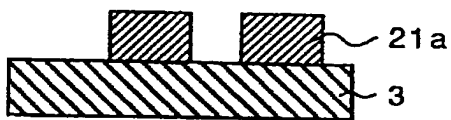


图 9 (c)

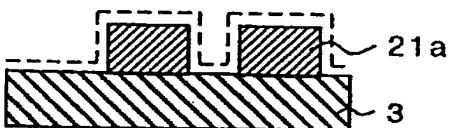


图 9 (d)

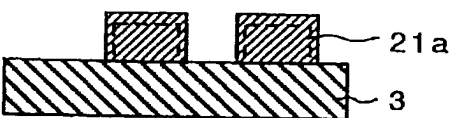


图 9 (e)

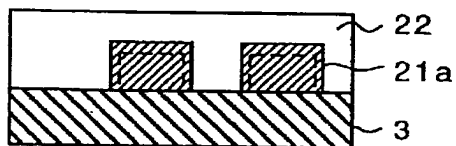


图 9 (f)

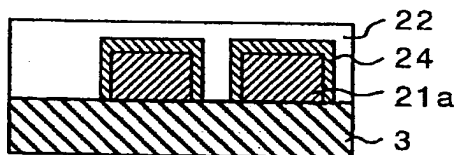


图 9 (g)

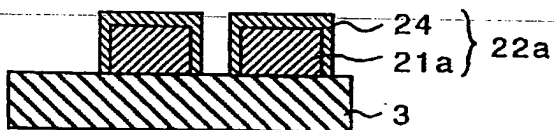


图 10 (a)

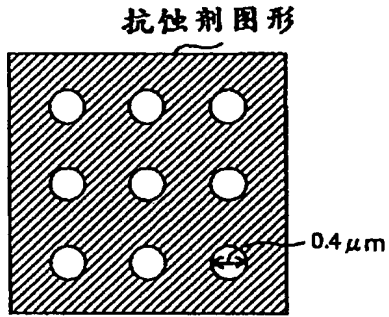


图 10 (b)

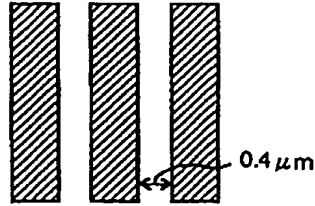


图 10 (c)

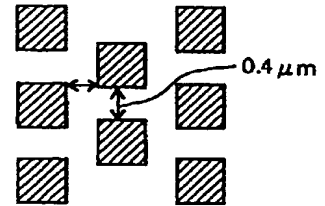


图 11 (a)

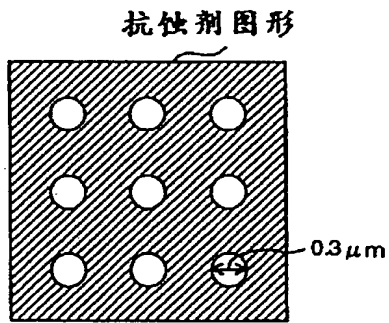


图 11 (b)

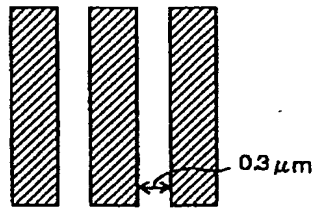


图 11 (c)

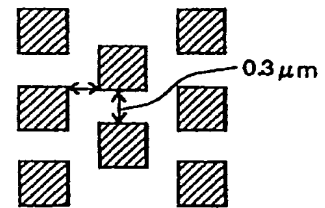


图 12 (a)

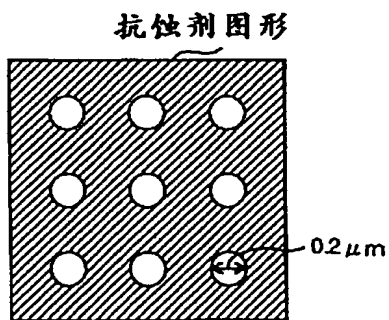


图 12 (b)

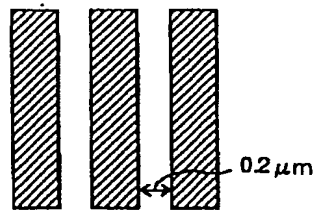


图 12 (c)

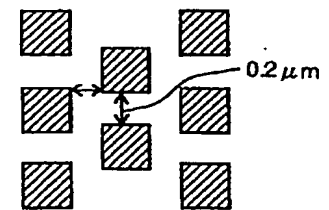


图 13

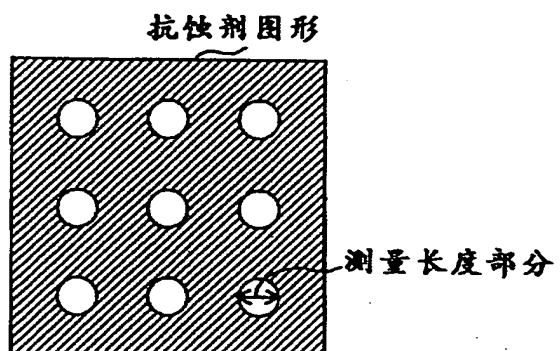


图 14

混合比 (wt)		
聚乙烯缩醛	聚乙烯醇	通孔尺寸(μm)
0	0	0.44 \rightarrow 0.44
1	0	0.43 \rightarrow 0.35
5	1.8	0.42 \rightarrow 0.40
5	3.7	0.40 \rightarrow 0.42
0	1	0.35 \rightarrow 0.43

图 15

样品	通孔尺寸(μm)
比较样品	0.40
未全面曝光	0.29
有全面曝光	0.26

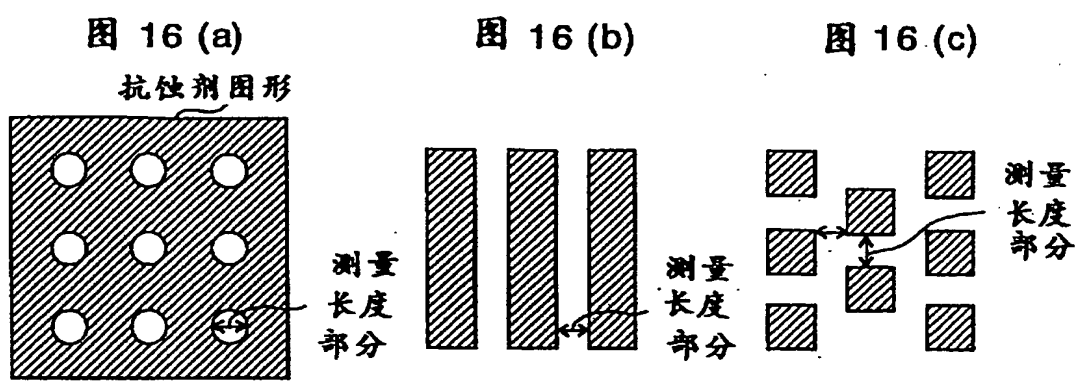


图 17

MB 温度 (°C)		通孔尺寸 (μm)	布线间隔 (μm)	孤立剩余 间隔 (μm)
实施例 2	仅抗蚀剂	0.39	0.40	0.40
105		0.30	0.33	0.32
115		0.29	0.32	0.28
125		0.25	0.30	0.25

图 18

		MB 温度 (°C)	
甲氧基乙烯尿素 (wt%)		100	110
聚乙烯缩醛	实施例 3	0.41	0.41
	0	0.40	0.39
	11	0.38	0.38
	20	0.34	0.31
	27	0.30	0.28
聚乙烯醇	0		0.41
	20		0.38
	40		0.34

图 19

水溶性材料	通孔尺寸(μm)
实施例 3	0.38
只是聚乙烯缩醛	0.37
聚乙烯缩醛树脂 + N-甲氧基甲基-甲氧乙烯尿素	0.29
聚乙烯缩醛树脂 + N-甲氧基甲基-羟基乙烯尿素	0.35
聚乙烯缩醛树脂 + N-甲氧基甲基尿素	0.25

图 20

上层抗蚀剂	抗蚀剂图形尺寸 (初始值 μm)	处理后的 图形尺寸(μm)	
		混合烘焙温度	
		105℃	115℃
聚乙烯缩醛 + 乙烯尿素 (10wt%)	0.30	0.28	0.23
聚乙烯缩醛 + 乙烯尿素 (20wt%)	0.30	0.24	0.20
聚乙烯缩醛 + 聚乙烯醇 (10wt%)	0.30	0.29	0.29

图 21

上层抗蚀剂	抗蚀剂图形尺寸 (初始值 μm)	处理后的图形 尺寸(μm)	
		混合烘焙温度	
		105℃	115℃
聚乙烯缩醛 + 甲氧基尿素(10wt%)	0.22	0.21	0.17
聚乙烯缩醛 + 甲氧基尿素(20wt%)	0.22	0.17	0.13
聚乙烯缩醛 + 聚乙烯醇(10wt%)	0.22	0.21	0.21

图 22

	抗蚀剂图形尺寸	处理后的抗蚀剂图形尺寸
实施例 2	0.39	
实施例 21	电子线照射部分	0.39
	电子线未照射部分	0.25

图 23

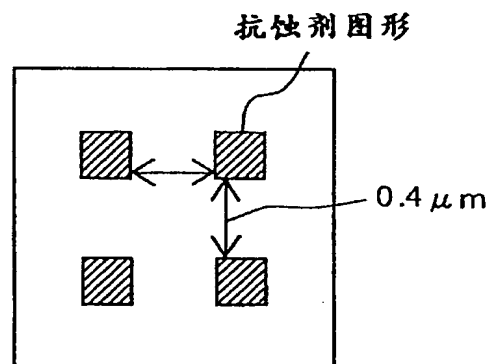
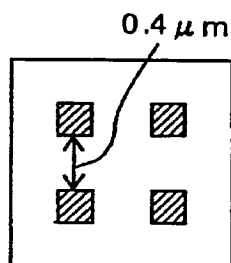
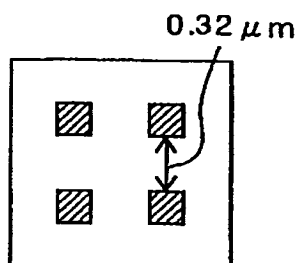


图 24(a)



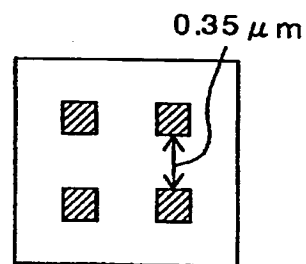
实施例 2
(只有抗蚀剂)

图 24(b)



乙烯尿素 40%

图 24(c)



乙烯尿素 10%

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)